

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-336530

(43)Date of publication of application : 06.12.1994

(51)Int.Cl.

C08J 7/00
C08J 7/00
C08J 7/00
B01J 19/12
// C08L 23:02
C08L 27:18

(21)Application number : 05-146691

(71)Applicant : USHIO INC

(22)Date of filing : 27.05.1993

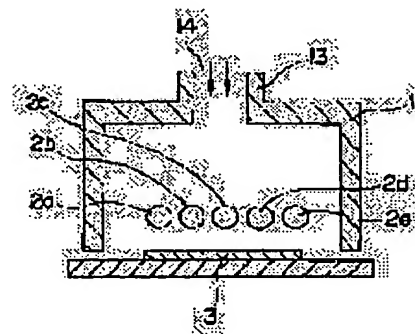
(72)Inventor : IGARASHI RYUSHI
MATSUNO HIROMITSU
HIRAMOTO TATSUMI

(54) SURFACE TREATMENT OF MOLDING OF POLYMERIC MATERIAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve the hydrophilicity of the surface of a molding of a polymeric material by irradiating the molding with ultraviolet rays emitted from a dielectric barrier discharge lamp in which the maximum value of the wavelength of emitted light is in the dielectric region of a specified value.

CONSTITUTION: A gas for discharge containing at least one member selected from among Xe, Ar, Kr and F is blown into a treatment duct 1 under an adjusted pressure of 0.2 to several atm through a feed opening 13 for fluid to be treated. A molding 3 of a polymeric material such as polyethylene terephthalate is irradiated with ultraviolet rays emitted from dielectric barrier discharge lamps 2a to 2e in each of which the maximum value of the wavelength of emitted light is 180nm or below and is in at least one region selected from among the regions of 160-190nm, 140-160nm, 107-165nm and 130-190nm. By the ultraviolet irradiation, the oxygen, carbon and moisture present on the surface of the molding 3 can be converted into OH groups and COOH groups, which are then introduced into the surface of the molding to make it hydrophilic or even more hydrophilic.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

20.06.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application]

BEST AVAILABLE COPY

converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3014897

[Date of registration]

17.12.1999

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

*** NOTICES ***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The surface treatment approach characterized by irradiating the ultraviolet rays emitted from the dielectric barrier discharge lamp which has the maximum of the wavelength of synchrotron orbital radiation in a wavelength band 180nm or less at a polymeric-materials Plastic solid, and changing the front face of a polymeric-materials Plastic solid into a hydrophilic property, or making the hydrophilic property increase.

[Claim 2] The surface treatment approach according to claim 1 by which the radiation wavelength range which a polymeric-materials Plastic solid is polyethylene resin, polypropylene resin, or polyacetal resin, and the dielectric barrier discharge lamp expressed per nm as gas for discharge including the gas containing a xenon, a krypton, an argon, or a fluorine was characterized by being the dielectric barrier discharge lamp which has synchrotron orbital radiation in 160-190, 140-160, 107-165, and at least one wavelength range of 130-190.

[Claim 3] The surface treatment approach according to claim 1 by which the radiation wavelength range which a polymeric-materials Plastic solid is a fluororesin and the dielectric barrier discharge lamp expressed per nm as gas for discharge including the gas containing a krypton, an argon, or a fluorine was characterized by being the dielectric barrier discharge lamp which has synchrotron orbital radiation in 140-160, 107-165, and at least one wavelength range of 130-190.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] Or this invention changes the front face of a polymeric-materials Plastic solid into a hydrophilic property, it relates to the surface treatment approach of making a hydrophilic property increasing.

[0002]

[Description of the Prior Art] As a technique relevant to this invention, there is a Japan disclosure patent official report common No. 7353 [two to], and it is filled with the gas for discharge which forms an excimer molecule in a discharge container there, for example, and is dielectric barrier discharge (alias name ozonizer discharge or silent discharge.). An excimer molecule is made to form by the 263rd page reference of reprint issuance in Institute of Electrical Engineers of Japan issuance revised new edition "discharge handbook" June, Heisei 1, and the radiator which takes out the light emitted from this excimer molecule, i.e., a dielectric barrier discharge lamp, is indicated. On the other hand, various methods of changing the front face of a polymeric-materials Plastic solid into a hydrophilic property are proposed. A polymeric-materials Plastic solid has a low polarity in chemical structure, and since crystallinity is high, there are many objects with difficult adhesion on the front face, printing, paint, and dyeing. In order to perform these, it is necessary to change the front face of a polymeric-materials Plastic solid into a hydrophilic property. The thing like a degree is one of main things of the conventional technique. It is a UV irradiation method by a flame treatment method, the chromate treatment method, the corona discharge approach, the plasma treatment method, a mercury lamp, etc.

[0003] Although a flame treatment method processes the front face of mold goods with the oxidizing flame of gas, deformation by heat and fusion may take place. Processing of the chemical which uses a chromate treatment method is a problem. A corona discharge approach is an approach of applying through and high tension and processing a film in the gap of an electrode and a metal roll. There is a problem that processing is difficult, except the shape of a film. Under low voltage, the low-temperature plasma is made to act on a polymeric-materials Plastic solid front face, and a plasma treatment method processes it. A chemical change happens to a front face by the electron, ion, ultraviolet rays, etc. The costs which a processing facility takes are batch processing fundamentally [it is large and], and it is a fault that consecutive processing is impossible. Moreover, objects which cannot carry out hydrophilization, such as that the above-mentioned ultraviolet-rays approach requires time amount and a fluororesin, exist.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Or it can apply the technical problem of this invention also to the front face of various low activity polymeric-materials Plastic solids and it changes the front face into a hydrophilic property, it is offering the approach of increasing a hydrophilic property.

[0005]

[Means for Solving the Problem] The object of this invention can be attained by irradiating an irradiated object with the dielectric barrier discharge lamp which has the maximum of the wavelength of synchrotron orbital radiation in a radiation band 180nm or less.

[0006]

[Function] In a dielectric barrier discharge lamp, if a xenon is used as gas for discharge, the dielectric barrier discharge lamp which has synchrotron orbital radiation in the wavelength region of the range of the 160 to 190 nm wavelength which has maximum in 172nm will be obtained. If a krypton, an argon, and a fluorine are similarly used for the gas for discharge, the dielectric barrier discharge lamp of the wavelength region over [length / of radiation / maximum wave] 140–160, 107–165, and 130 to 190 nm in the wavelength range will be obtained by 155 and 126 or 158nm, respectively.

[0007] If the polymeric-materials Plastic solid arranged in the inert atmosphere of the ambient atmosphere which contains atmospheric air, oxygen, or a steam with these lamps, nitrogen-gas-atmosphere mind, or an argon is irradiated Since photon energy is higher than 185nm of the radiation wavelength of the low-pressure mercury lamp currently used conventionally, and 254nm The capacity to cut C-H coupling of a polymeric-materials Plastic solid front face etc. is high, and the degree combined with a front face by the carbon in a polymeric-materials Plastic solid front face and an ambient atmosphere, oxygen, moisture, etc. serving as an OH radical and a COOH radical simultaneously is high. Consequently, it becomes conventionally convertible into the hydrophilic property of the difficult polymeric-materials Plastic solid from the ultraviolet treatment by the conventional mercury lamp at high speed.

[0008] It is [handling] easier to equip the dielectric barrier discharge lamp with the window part material which the synchrotron orbital radiation penetrates, in order to attain an exposure. As window part material, when the gas for discharge is xenon gas, with a krypton or fluorine gas, the gas for discharge can apply [the gas for discharge] magnesium fluoride etc. as window part material with an argon using synthetic quartz glass, using sapphire as window part material. Moreover, an irradiated object can be put in into the gas ambient atmosphere for discharge, and the synchrotron orbital radiation from discharge can also be made to irradiate without window part material directly. In the case of plasma treatment, although the latter resembles the plasma treatment method, since working pressure is Number torr, to evacuation equipment being surely required, actuation of the approach of this invention is a number atmospheric pressure from 0.2 atmospheric pressures, and vacuum devices are not necessarily required for it, and it can realize a high throughput.

[0009]

[Example] The 1st example of this invention is explained. The schematic diagram of the hydrophilization approach of the polyethylene terephthalate by the dielectric barrier discharge lamp is shown in drawing 1 . Within the processing duct 1, dielectric barrier discharge lamp 2a, 2b, and the polyethylene terephthalate shaping plate 3 2c, 2d, and whose 2e are irradiated objects are approached, and it is prepared. With a cooling means, since a dielectric barrier discharge lamp can be used without weakening intensity of radiation even if it holds down the skin temperature to 100 degrees C or less, it fully cools a lamp and can carry out a contiguity activity at a sample. For example, even if it approaches 1mm thru/or 50mm, the shaping plate 3 seldom carries out temperature up.

[0010] The schematic diagram of the above-mentioned dielectric barrier discharge lamp is shown in drawing 2 . The discharge container 4 is the object which has arranged the inside tubing 5 (outer diameter of 24mm), and the outside tubing 6 (outer diameter of 34mm) on the same axle by the product made from quartz glass with an overall length of about 300mm, made the bell shape, and was made into the coaxial-circles cartridge. The electrode 7 which consists of a metal network which the inside tubing 5 and the outside tubing 6 are making the dielectric of dielectric barrier discharge and optical ejection window part material serve a double purpose, and penetrates light on the outside surface of the outside tubing 6 is formed. The metal electrode 8 of the shape of a cylinder which served as the ultraviolet-rays reflecting plate is formed in the front face by the side of the bore of the inside tubing 5. The fluid 9 for cooling is poured inside the cylinder-like electrode 8, and the temperature of the whole dielectric barrier discharge lamp is reduced. The getter 10 is formed in the end of the discharge container 4. The xenon gas of about 350 torr(s) is enclosed with discharge space 11 as luminescence gas, and if the light is switched on with a power source 12, the ultraviolet rays of the wavelength range of 120 to 190 nm

which has maximum will be emitted to 172nm.

[0011] An ambient atmosphere is performed in the gas which mixed air or the air of the suitable concentration for nitrogen, and oxygen. In the case of the latter gas 14, it is supplied from the fluid feed hopper 13 for processing. The chemical bond of the front face of a moldings is cut by ultraviolet rays, and the oxygen which exists in an ambient atmosphere and an irradiated object front face, carbon, and moisture are introduced as a COOH radical and an OH radical on the surface of polyethylene terephthalate. The UV irradiation time dependency of the contact angle of the water on the front face of polyethylene terephthalate was shown in drawing 3. Among drawing, a continuous line is data to a dielectric barrier discharge lamp, and a dotted line is data to the conventional low-pressure mercury lamp for a comparison. The ambient atmosphere was performed in the distance of 2mm between the air of one atmospheric pressure, and a lamp and a sample. The processing time which the low-pressure mercury lamp took several minutes became possible in 30 seconds by this invention approach. Although O1 S/C1S were simultaneously measured by the analysis apparatus ESCA (a dashed line shows.), before the exposure, it was 0.5, and it increased with 0.8 by the exposure for 30 seconds, and it was checked that a COOH radical and an OH radical are introduced into a front face.

[0012] The 2nd example of this invention is explained. This example does not have window part material as a lamp, and uses directly the ultraviolet rays emitted from discharge. The gas for discharge is krypton gas, and an irradiated object is the case of a polyethylene Plastic solid, and shows the schematic diagram to drawing 4. The Kr gas 21 which is gas for discharge is introduced from a feed hopper 13. In the reaction container 17 which has the evacuation opening 16, the electrode groups 15a, 15b, and 15c are formed. The structure of the electrode groups 15a, 15b, and 15c consists of the metal hollow cylinder 18 with an outer diameter [of 9mm], and an overall length of 200mm, as shown in drawing of longitudinal section of drawing 5, and construction material is stainless steel. A dielectric 19 is quartz glass. Water and air are passed to the centrum 20 of an electrode, and it cools to it. A power source 12 and an electrode are connected like a graphic display, the dielectric barrier discharge 24 is made to perform between electrode 15a, and 15b, 15b and 15c, and the ultraviolet rays of the wavelength range of 155nm and 140 to 160 nm which has maximum near the are made to emit. Power is about 300W. The distance of an electrode and the irradiated object 3 is 50mm. By the exposure for 2 minutes, the contact angle of the water on the front face of polyethylene changed from 93 degrees to 43 degrees. In a low-pressure mercury lamp, it did not change to 80 degrees. Even when the gas for discharge is a krypton, there is also the approach of using the window part material which penetrates the ultraviolet rays emitted like sapphire or magnesium fluoride like the lamp of the structure used for the 1st example as a discharge container. Polypropylene and polyacetal can also be processed by the same approach.

[0013] The 3rd example of this invention is explained. The gas for discharge is argon gas, and an irradiated object is a fluororesin and shows the schematic diagram to drawing 6. Argon gas 22 is supplied from a feed hopper 13 from the upper part, and the fluororesin 3 which is a processed material receives the exposure of ultraviolet rays of 107nm of wavelength regions to 165 nm from the dielectric barrier discharge 24 by the electrode groups 15a, 15b, and 15c, after being carried by the transport device 23 by the processing duct 1 filled with the argon ambient atmosphere. In this example, since argon gas pressure is more than atmospheric pressure, a vacuum housing is not needed and there is an advantage that migration of a processed material is easy. By power 300W, the contact angle of the water of a poly tetrafluoroethylene front face changed to 103 to 42 degrees by the exposure for 2 minutes. In the low-pressure mercury lamp exposure in an air ambient atmosphere, it did not change to 102 degrees.

[0014] Polyethylene terephthalate resin, polyethylene resin, and a fluororesin are chosen as drawing 7 as an irradiated object, and change of the contact angle at the time of irradiating with an argon, a krypton, a fluorine, and the dielectric barrier discharge lamp using xenon gas as gas for discharge is shown. In drawing, ** shows a data value [as opposed to / as opposed to / in a fluororesin (PTFE) and + / polyethylene / polyethylene terephthalate in <>]. All the processing times were made into 2 minutes. Unit nm showed the maximum wavelength of the ultraviolet rays emitted from the barrier discharge at

the time of using each gas for discharge for an axis of abscissa on the strength. Hydrophilization of the polyethylene terephthalate was altogether carried out by the ultraviolet rays emitted from an argon, a krypton, a fluorine, and xenon gas. Hydrophilization was carried out by the ultraviolet rays to which polyethylene is also emitted from all the gas for discharge. Although hydrophilization was carried out by the ultraviolet rays to which polyethylene is also emitted from all the gas for discharge, there were little 60 degree and effectiveness by xenon gas. Krypton gas showed and, in the case of the fluororesin (PTFE), argon gas showed the value of 42 degrees 65 degrees. Hydrophilization was not carried out by xenon gas. Also in the low-pressure mercury lamp which is the conventional ultraviolet treatment, it was shown, and also when it was the irradiated object of each-other gap, change of a contact angle was smaller than the case of a dielectric barrier discharge lamp.

[0015]

[Effect of the Invention] As described above, according to this invention, the approach of carrying out hydrophilization of the front face of a polymeric-materials Plastic solid with small equipment at high speed can be offered.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the explanatory view of the hydrophilization approach of polyethylene terephthalate.

[Drawing 2] It is the explanatory view of an example of the dielectric barrier discharge lamp used for this invention.

[Drawing 3] It is the explanatory view of the data of hydrophilization.

[Drawing 4] It is the explanatory view of the hydrophilization approach of a polyethylene Plastic solid.

[Drawing 5] It is the explanatory view of an example of the electrode pattern used for this invention.

[Drawing 6] It is the explanatory view of the hydrophilization approach of a fluororesin.

[Drawing 7] It is the explanatory view of the data of hydrophilization.

[Description of Notations]

1 Processing Duct

3 Shaping Plate

4 Discharge Container

5 Inside Tubing

6 Outside Tubing

7 Eight Electrode

9 Fluid for Cooling

10 Getter

11 Discharge Space

12 Power Source

23 Transport Device

24 Dielectric Barrier Discharge

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-336530

(43) 公開日 平成6年(1994)12月6日

(51) Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C08J 7/00	303	7310-4F		
	CES	7310-4F		
	CEW	7310-4F		
B01J 19/12		F 8822-4G		
// C08L 23:02				

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 5 頁) 最終頁に続く

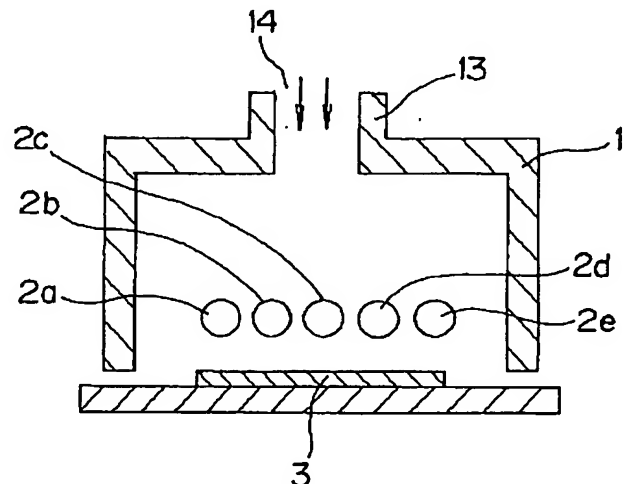
(21) 出願番号	特願平5-146691	(71) 出願人	000102212 ウシオ電機株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番1号 朝日東海ビル19階
(22) 出願日	平成5年(1993)5月27日	(72) 発明者	五十嵐 龍志 兵庫県姫路市別所町佐土1194番地 ウシオ電機株式会社内
		(72) 発明者	松野 博光 兵庫県姫路市別所町佐土1194番地 ウシオ電機株式会社内
		(72) 発明者	平本 立躬 兵庫県姫路市別所町佐土1194番地 ウシオ電機株式会社内

(54) 【発明の名称】 高分子材料成形体の表面処理方法

(57) 【要約】

【目的】 種々の低活性高分子材料成形体の表面にも適用出来、その表面を親水性に変える方法を提供することである。

【構成】 被照射物を、放射光の波長の最大値が180 nm以下の放射帯域にある誘電体バリヤ放電ランプで照射する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 放射光の波長の最大値が180nm以下の波長帯域にある誘電体バリヤ放電ランプから放射される紫外線を高分子材料成形体に照射して、高分子材料成形体の表面を親水性に変えるかもしくはその親水性を増大せしめることを特徴とする表面処理方法。

【請求項2】 高分子材料成形体がポリエチレン樹脂、もしくはポリプロピレン樹脂、もしくはポリアセタール樹脂であり、誘電体バリヤ放電ランプが放電用ガスとして、キセノン、クリプトン、アルゴンあるいはフッ素を含んだガスを含みnm単位で表した放射波長範囲が160-190、140-160、107-165、130-190の少なくとも一つの波長範囲に放射光を有する誘電体バリヤ放電ランプであることを特徴とした請求項1記載の表面処理方法。

【請求項3】 高分子材料成形体がフッ素樹脂であり、誘電体バリヤ放電ランプが放電用ガスとして、クリプトン、アルゴンあるいはフッ素を含んだガスを含みnm単位で表した放射波長範囲が140-160、107-165、130-190の少なくとも一つの波長範囲に放射光を有する誘電体バリヤ放電ランプであることを特徴とした請求項1記載の表面処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、高分子材料成形体の表面を親水性に変えるまたは親水性を増大せしめる表面処理方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 本発明に関連した技術としては、例えば、日本国公開特許公報平2-7353号があり、そこには放電容器にエキシマ分子を形成する放電用ガスを充填し、誘電体バリヤ放電（別名オゾナイゼ放電あるいは無声放電。電気学会発行改訂新版「放電ハンドブック」平成1年6月再版発行第263ページ参照）によってエキシマ分子を形成せしめ、該エキシマ分子から放射される光を取り出す放射器、すなわち誘電体バリヤ放電ランプについて記載されている。一方、高分子材料成形体の表面を親水性に変える方法は種々提案されている。高分子材料成形体は化学構造的に極性が低く、結晶性が高いため、その表面への接着、印刷、塗装、染色が困難な物が多い。これらを行うために高分子材料成形体の表面を親水性に変える必要がある。従来技術の主なものとしては、次のごときものがある。火炎処理法、クロム酸処理法、コロナ放電処理法、プラズマ処理法、水銀ランプなどによる紫外線照射法などである。

【0003】 火炎処理法はガスの酸化炎で成形品の表面を処理するが、熱による変形、融解が起こることがある。クロム酸処理法は使用する薬品の処理が問題である。コロナ放電処理法は電極と金属ロールの間にフィルムを通し、高電圧をかけ処理する方法である。フィル

ム状以外は処理困難という問題がある。プラズマ処理法は低圧下で低温プラズマを高分子材料成形体表面に作用させて処理する。電子、イオン、紫外線などにより表面に化学変化が起こる。処理設備に要する費用が大きく、また、基本的にバッチ処理であって連続処理ができないことが欠点である。また上記の紫外線処理法は時間を要すること、また、フッ素樹脂など親水化出来ない物が存在する。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の課題は、種々の低活性高分子材料成形体の表面にも適用出来、その表面を親水性に変えるかもしくは親水性を増大させる方法を提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明の目的は、被照射物を、放射光の波長の最大値が180nm以下の放射帯域にある誘電体バリヤ放電ランプで照射する事により達成出来る。

【0006】

【作用】 誘電体バリヤ放電ランプにおいて、放電用ガスとしてキセノンをを用いると172nmに最大値を有する波長160-190nmの範囲の波長域に放射光を有する誘電体バリヤ放電ランプが得られる。同様にクリプトン、アルゴン、フッ素、を放電用ガスに用いると放射の最大波長がそれぞれ、155、126、158nmで、波長範囲がそれぞれ140-160、107-165、130-190nmにまたがる波長域の誘電体バリヤ放電ランプが得られる。

【0007】 これらのランプで大気、酸素、あるいは水蒸気を含む雰囲気、あるいは窒素雰囲気、あるいはアルゴンなどの不活性雰囲気内に配置された高分子材料成形体を照射すると、従来使用されていた低圧水銀ランプの放射波長の185nm、254nmより光子エネルギーが高いので、高分子材料成形体表面のC-H結合などを切断する能力が高く、同時に高分子材料成形体表面および雰囲気中の炭素、酸素、水分などがOH基、COOH基となり、表面に結合する度合いが高い。この結果、従来の水銀ランプによる紫外線処理より、高速で、従来、困難であった高分子材料成形体の親水性への変換が可能となる。

【0008】 照射を達成するためには、誘電体バリヤ放電ランプはその放射光が透過する窓部材を具えていた方が取扱いが容易である。窓部材としては、放電用ガスがキセノンガスの場合には合成石英ガラスを用い、放電用ガスがクリプトンやフッ素ガスでは窓部材としてサファイヤを用い、放電用ガスがアルゴンでは窓部材としてフッ化マグネシウムなどが適用できる。また被照射物を放電用ガス雰囲気中にいれ、窓部材なしで、直接、放電からの放射光を照射させることも出来る。後者はプラズマ処理法に似ているが、プラズマ処理の場合、動作圧力が

数 t o r r であるから必ず真空排気装置が必要であるのに対し、本発明の方法の動作は 0 . 2 気圧から数気圧であり、必ずしも真空装置が必要でなく、高スループットが実現出来る。

【 0 0 0 9 】

【実施例】本発明の第 1 の実施例を説明する。誘電体バリヤ放電ランプによるポリエチレンテレフタレート親水化方法の概略図を図 1 に示す。処理ダクト 1 内では誘電体バリヤ放電ランプ 2 a , 2 b , 2 c , 2 d , 2 e が被照射物であるポリエチレンテレフタレート成形板 3 に近接して設けられている。誘電体バリヤ放電ランプは冷却手段によって、その表面温度を 1 0 0 ° C 以下に抑えても放射強度を弱めることなく使用することができるので、ランプを十分に冷却して試料に近接使用出来る。例えば、1 mm 乃至 5 0 mm に近接しても、成形板 3 があまり昇温しない。

【 0 0 1 0 】上記の誘電体バリヤ放電ランプの概略図を図 2 に示す。放電容器 4 は全長約 3 0 0 mm の石英ガラス製で内側管 5 (外径 2 4 mm) と外側管 6 (外径 3 4 mm) を同軸に配置して中空円筒状にし、同軸円筒形とした物である。内側管 5 、外側管 6 は誘電体バリヤ放電の誘電体と光取り出し窓部材を兼用しており外側管 6 の外面に光を透過する金属網からなる電極 7 が設けられている。内側管 5 の内径側の表面には紫外線反射板を兼ねた円筒状の金属電極 8 が設けられている。円筒状の電極 8 の内側には冷却用流体 9 が流され、誘電体バリヤ放電ランプ全体の温度を低下させる。放電容器 4 の一端にゲッター 1 0 が設けられている。放電空間 1 1 には発光ガスとして、約 3 5 0 t o r r のキセノンガスが封入されており、電源 1 2 で点灯すると 1 7 2 nm に最大値を有する 1 2 0 - 1 9 0 nm の波長範囲の紫外線を放出する。

【 0 0 1 1 】雰囲気は空気、あるいは窒素に適当な濃度の空気、酸素を混合したガス中で行われる。後者のガス 1 4 の場合、処理用流体供給口 1 3 より供給される。紫外線により、成形物の表面の化学結合が切られ、雰囲気及び被照射物表面に存在する酸素、炭素、水分が、ポリエチレンテレフタレートの表面に C O O H 基、O H 基として、導入される。図 3 にポリエチレンテレフタレート表面の水の接触角の紫外線照射時間依存性を示した。図中、実線は誘電体バリヤ放電ランプに対するデータであり、点線は、比較のために従来の低圧水銀ランプに対するデータである。雰囲気は 1 気圧の空気、ランプと試料間の距離 2 mm で行った。低圧水銀ランプでは数分要した処理時間が本発明方法では 3 0 秒で可能となった。同時に分析装置 E S C A で、O_{1 s} / C_{1 s} を測定したが (1 点鎖線で示す。) 、照射前では 0 . 5 であり、3 0 秒の照射で 0 . 8 と増加し、C O O H 基、O H 基が表面に導入されることが確認された。

【 0 0 1 2 】本発明の第 2 の実施例を説明する。この実

施例は、ランプとしては窓部材を有さないものであって、放電から放射される紫外線を直接利用するものである。放電用ガスはクリプトンガスであり、被照射物はポリエチレン成形体の場合であって、その概略図を図 4 に示す。放電用ガスである K r ガス 2 1 は供給口 1 3 より導入される。真空排気口 1 6 を有する反応容器 1 7 内には電極群 1 5 a , 1 5 b , 1 5 c を設ける。電極群 1 5 a , 1 5 b , 1 5 c の構造は図 5 の縦断面図に示したように外径 9 mm 、全長 2 0 0 mm の金属製の中空円筒 1 8 より成り、材質はステンレスである。誘電体 1 9 は石英ガラスである。電極の中空部 2 0 に水、空気を流し、冷却する。電源 1 2 と電極とは図示のように結線し、電極 1 5 a と 1 5 b 、1 5 b と 1 5 c の間で誘電体バリヤ放電 2 4 を行わせ 1 5 5 nm とその付近で最大値を有する 1 4 0 - 1 6 0 nm の波長範囲の紫外線を放出させる。電力は約 3 0 0 W である。電極と被照射体 3 との距離は 5 0 mm である。2 分間の照射で、ポリエチレン表面の水の接触角が 9 3 度から 4 3 度に変化した。低圧水銀ランプでは 8 0 度にしか変化しなかった。放電用ガスがクリプトンの場合でも、第 1 の実施例に使用した構造のランプのように、サファイヤやフッ化マグネシウムのように、放射される紫外線を透過する窓部材を放電容器とする方法もある。ポリプロピレン、ポリアセタールも同様の方法で処理出来る。

【 0 0 1 3 】本発明の第 3 の実施例を説明する。放電用ガスはアルゴンガスであり、被照射物はフッ素樹脂であり、その概略図を図 6 に示す。被処理物であるフッ素樹脂 3 は、上部からアルゴンガス 2 2 が供給口 1 3 から供給され、アルゴン雰囲気中で満たされた処理ダクト 1 に搬送装置 2 3 で運ばれた後、電極群 1 5 a , 1 5 b , 1 5 c での誘電体バリヤ放電 2 4 から波長域 1 0 7 nm - 1 6 5 nm の紫外線の照射を受ける。この実施例ではアルゴンガス圧力は大気圧以上であるので、真空容器がいらず、被処理物の移動が簡単であるという利点がある。電力 3 0 0 W で、2 分の照射でポリテトラフルオールエチレン表面の水の接触角が 1 0 3 から 4 2 度に変化した。空気雰囲気中の低圧水銀ランプ照射では 1 0 2 度にしか変化しなかった。

【 0 0 1 4 】図 7 に、被照射物としてポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリエチレン樹脂、フッ素樹脂を選び、アルゴン、クリプトン、フッ素、キセノンガスを放電用ガスとして用いた誘電体バリヤ放電ランプで照射した場合の接触角の変化を示す。図において、□はフッ素樹脂 (P T F E) 、+はポリエチレン、◇はポリエチレンテレフタレートに対するデータ値を示す。処理時間はすべて 2 分とした。横軸に各放電用ガスをを用いた場合のバリヤ放電から放射される紫外線の最大強度波長を単位 nm で示した。ポリエチレンテレフタレートはアルゴン、クリプトン、フッ素、キセノンガスから放射される紫外線ですべて親水化された。ポリエチレンもすべての

放電用ガスから放射される紫外線で親水化された。ポリエチレンもすべての放電用ガスから放射される紫外線で親水化されたが、キセノンガスでは60度と効果が少なかった。フッ素樹脂 (PTFE) の場合、クリプトンガスで65度、アルゴンガスで42度の値を示した。キセノンガスでは親水化しなかった。従来の紫外線処理である低圧水銀ランプの場合も示したがいずれの被照射物の場合も接触角の変化が、誘電体バリヤ放電ランプの場合よりも小さかった。

【0015】

【発明の効果】 上記したように本発明によれば、小型の装置で高分子材料成形体の表面を高速で親水化出来る方法が提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 ポリエチレンテレフタレートの親水化方法の説明図である。

【図2】 本発明に使用する誘電体バリヤ放電ランプの一例の説明図である。

【図3】 親水化のデータの説明図である。

【図4】 ポリエチレン成形体の親水化方法の説明図である。

【図5】 本発明に使用する放電用電極の一例の説明図である。

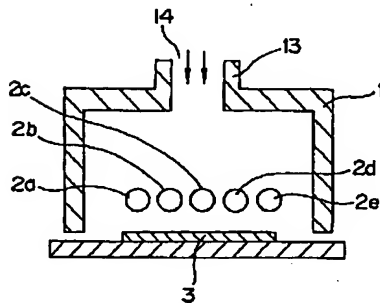
【図6】 フッ素樹脂の親水化方法の説明図である。

【図7】 親水化のデータの説明図である。

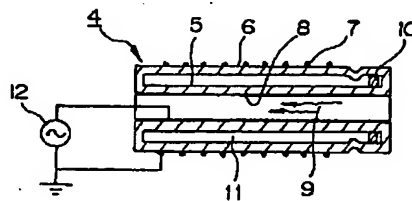
【符号の説明】

- | | |
|------|----------|
| 1 | 処理ダクト |
| 3 | 成形板 |
| 4 | 放電容器 |
| 5 | 内側管 |
| 6 | 外側管 |
| 7, 8 | 電極 |
| 9 | 冷却用流体 |
| 10 | ゲッター |
| 11 | 放電空間 |
| 12 | 電源 |
| 23 | 搬送装置 |
| 24 | 誘電体バリヤ放電 |

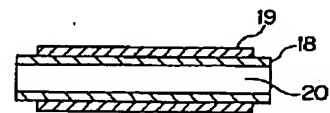
【図1】



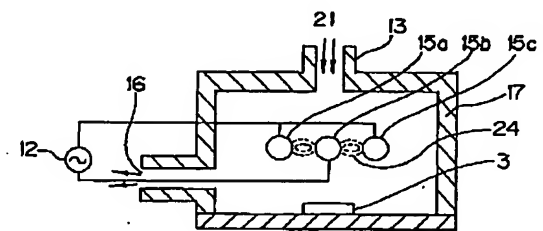
【図2】



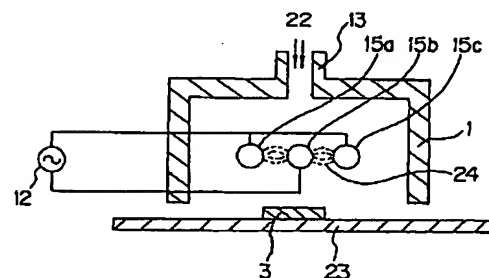
【図5】



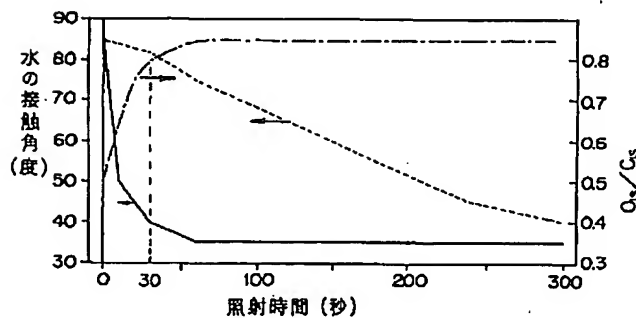
【図4】



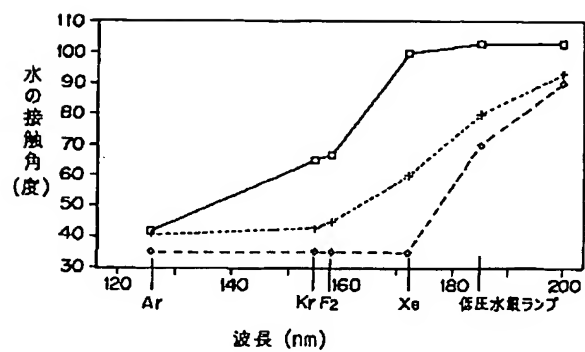
【図6】



【図3】



〔図 7〕



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶

C 0 8 L 27:18

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所